

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ С МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Е.Ф. Венгер, Р.В. Конакова, Е.Ю. Колядина, Л.А. Матвеева, П.Л. Нелюба, В.В. Шинкаренко
*Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,
 пр. Науки, 45, Киев, 03028, Украина,
 venger@isp.kiev.ua, konakova@isp.kiev.ua, hel_ljo@voliacable.com, matveeva@isp.kiev.ua,
 nelyuba@ukr.net, shynkarenko@gmail.com*

Гетеросистемы с фуллеритовыми пленками C_{60} были получены методом конденсации сублимированного пучка фуллеренов на неподогретые подложки Si. Для контроля поверхности и состава пленок использованы атомно-силовая микроскопия, комбинационное рассеяние света, измерение изгиба гетеросистем и модуляционная спектроскопия электроотражения света. Выявлены особенности и установлены преимущества использования мощного кратковременного СВЧ излучения в сравнении с термическим отжигом, ультрафиолетовым и γ -облучением, гелиевой плазмой для приведения гетеросистем в равновесное состояние и улучшения их электронных параметров. Определены коэффициенты изменения ширины запрещенной зоны пленок под действием внутренних механических напряжений.

Введение

Разработка технологии изготовления фуллеренов в виде пленочного материала (фуллерита) расширила возможности его использования в различных областях науки и нанотехнологий. Практическое использование гетеросистем с фуллеренами также постоянно расширяется [1]. Среди известных фуллеренов наиболее устойчивы и симметричны C_{60} . Твердотельные структуры на их основе являются новым перспективным материалом для электроники, сенсорной техники и биомедицины. Физические свойства гетеросистем с пленками C_{60} определяются условиями их изготовления и внешними воздействиями [2, 3]. Модификация свойств гетеросистем проводится обычно с целью улучшения их электронных параметров и характеристик приборов на их основе.

Процесс выращивания гетероэпитаксиальных пленок всегда сопровождается возникновением внутренних механических напряжений (ВМН) как в пленке, так и в подложке. Наличие ВМН в гетеросистеме приводит к различным физическим эффектам: от изменения зонной структуры контактирующих материалов до появления структурных дефектов на границе раздела, что существенно влияет на электронные свойства ее полупроводниковых гетерокомпонент. Ранее для уменьшения напряжений в гетеросистемах с фуллеренами C_{60} мы использовали термический отжиг, γ - или ультрафиолетовое облучение [3] и гелиевую плазму [2]. При плазменной обработке молекулы C_{60} не распадались, но толщина пленок уменьшалась, ВМН возрастали, а фуллерены полимеризовались с ростом ее длительности [2]. При других видах обработки гетеросистем ВМН уменьшались, но фуллерены распадались с образованием аморфных **a-C** фаз [3].

Роль мощного микроволнового излучения в уменьшении ВМН и улучшении характеристик полупроводниковых приборов хорошо известна [4]. Впервые для гетеросистем с фуллеренами мы использовали его с целью улучшения омических контактов к пленкам C_{60} в полимере [5] и для получения гетеросистем с фуллеренами без деформации изгиба [6]. Цель настоящей работы заключалась в выявлении особенностей и установлении преимуществ использования мощного кратковременного СВЧ излучения для уменьше-

ния напряжений в гетеросистемах при улучшении электронных параметров C_{60} пленок и полупроводниковой подложки в границе раздела.

Основная часть

Низкая температура сублимации фуллеренов C_{60} (350°C) позволяет довольно просто получать их в виде пленочного материала на различных подложках. Гетеросистемы с фуллеритовыми пленками были изготовлены конденсацией в вакууме молекулярного пучка фуллеренов C_{60} методом их термической сублимации из танталовой эффузионной ячейки Кнудсена, нагрев которой осуществлялся резистивным методом. Подложки из кремния специально не подогревали с целью уменьшения ВМН в гетеросистеме за счет устранения термической составляющей. Скорость роста пленки и ее состав задавали изменением температуры испарителя C_{60} и расстоянием между ним и подложкой. Это позволяло получать как фуллеритовые пленки, так и композитные, содержащие другие углеродные фазы [7].

В работе представлены результаты исследования однофазных фуллеритовых пленок C_{60} без дополнительных углеродных фаз. Наноморфологию поверхности контролировали атомно-силовой микроскопией (АСМ) в атомно-силовом микроскопе Nanoscope IIIa. Пленки без дополнительных включений имели гладкую поверхность с размером зерен 30-50 нм (рис. 1а). При появлении других фаз она становилась более грубой. Состав пленок контролировали по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС), измеренным на двойном монохроматоре ДФС-24 в геометрии на отражение. Спектры регистрировали в режиме счета фотонов охлаждаемым фотоумножителем ФЭУ-16 до и после облучения образцов СВЧ излучением частотой 2.45 ГГц, удельной мощностью 1.5 Вт/см^2 в течение 1-10 с. Доза облучения набиралась дискретно по 1-2 с. В процессе облучения образцы не нагревались. Для контроля использовали наиболее интенсивные линии КРС при 1425, 1470 и 1575 см^{-1} (рис. 1б). Они отражают колебательные моды молекул C_{60} с симметрией H_g , Ag и H_g , соответственно. Линии 1425 и 1575 см^{-1} соответствуют колебаниям гексагонов в молекуле C_{60} , а самая интенсивная линия 1470 см^{-1} – колебаниям пентагонов. Вид спек-

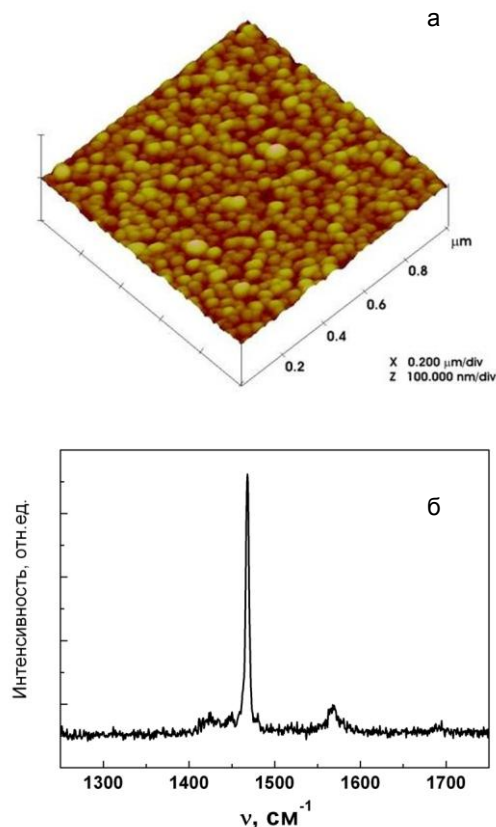


Рис. 1. АСМ изображение поверхности (а) и спектры КРС (б) пленки C_{60} на подложке Si.

ров КРС не зависел от длины волны возбуждающего света (488 или 514.5 нм). СВЧ облучение не изменяло вид поверхности пленок и КРС спектры, так как дополнительные фазы на поверхности пленки и полосы в спектрах КРС не появлялись. При других видах облучения (гамма, лазерное) и термическом отжиге в атмосферной среде фуллерены распадались с образованием графитоподобной или алмазоподобной фаз. При этом в спектрах КРС появлялись широкие полосы в области 1360 см^{-1} (D - disorder) и 1600 см^{-1} (G - grafitic). Распад пленок не наблюдался при нанесении защитного покрытия GeO_x на поверхность фуллеритовой пленки [3]. Но гетеросистемы с защитными покрытиями поверхности фуллеритовой пленки не могут быть использованы в качестве сенсоров различных газов. Пленки сохраняли свой состав также при отжиге или УФ облучении образцов в вакууме из-за отсутствия кислорода, который способствует обычно распаду молекул C_{60} .

До и после СВЧ облучения знак и величину ВМН в пленке определяли из профиля изгиба гетеросистемы, записанного на профилометрах M-201 или Talesurf - 4. Расчет величины ВМН σ проводили по формуле $\sigma = Ed^2[6(1 - \nu)Rt]^{-1}$, где E и ν – модуль Юнга и коэффициент Пуассона подложки, d – ее толщина, t – толщина пленки, определяя радиус изгиба $R = m^2(8l)^{-1}$, где l – стрела прогиба, m – хорда, соединяющая концы дуги окружности. В пленке присутствуют напряжения

сжатия, если она находится на выпуклой стороне подложки. Поскольку постоянная решетки фуллерита C_{60} почти в 2 раза больше, чем у кремния, то в пленке возникали напряжения сжатия. В исходных образцах величина ВМН определялась толщиной пленки (рис. 2). Под действием СВЧ облучения напряжения релаксировали. Через 10 с СВЧ обработки гетеросистемы выпрямились, значит, напряжения в них исчезли. Состав и структура пленок при этом не изменились, а электронные параметры пленки и подложки на границе раздела в гетеросистеме улучшились.

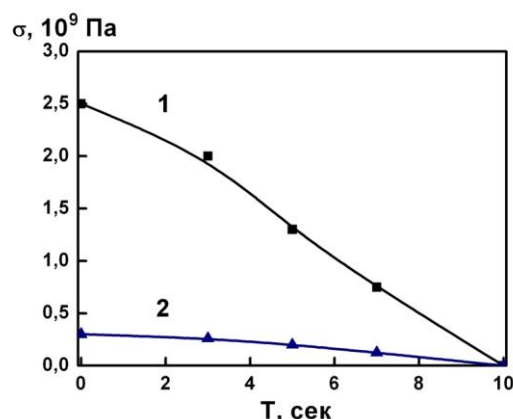


Рис. 2. Зависимость внутренних механических напряжений от длительности СВЧ обработки в пленках разной толщины: 0.35 мкм (1) и 2 мкм (2).

Для их определения использовался метод модуляционной спектроскопии электроотражения света (ЭО). По сравнению с классической спектроскопией поглощения или отражения света он имеет существенные преимущества: более высокую разрешающую способность, так как его сигнал регистрируется только в области прямых переходов в критических точках зоны Бриллюэна и при удалении от них исчезает. Метод ЭО позволяет получить информацию об изменении зонной структуры полупроводника и его электронных параметрах при внешних воздействиях. Параметр уширения спектра Γ определяется диссипативной частью собственной энергии электрона, возбужденного светом для его перехода из валентной зоны в зону проводимости. Методом ЭО определяли ширину запрещенной зоны E_g для разных переходов в зонной структуре полупроводника, тип его проводимости, подвижность μ и время энергетической релаксации τ возбужденных светом носителей заряда. Увеличение μ и τ , уменьшение Γ свидетельствуют об улучшении электронных параметров полупроводника, а изменение E_g – об изменении ВМН в нем.

Измерения спектров ЭО до и после СВЧ облучения проведены в слабополевом режиме электролитическим методом в ячейке с 0.1 нормальным раствором хлористого калия при комнатной температуре. Сдвиг сигнала ЭО в облученной гетеросистеме для пленки в сторону меньших энергий для обоих переходов (рис. 3а), а для подложки в сторону больших (рис. 3б) объясняется релаксацией ВМН сжатия в пленке и растягивающих в подложке. По результатам измене-

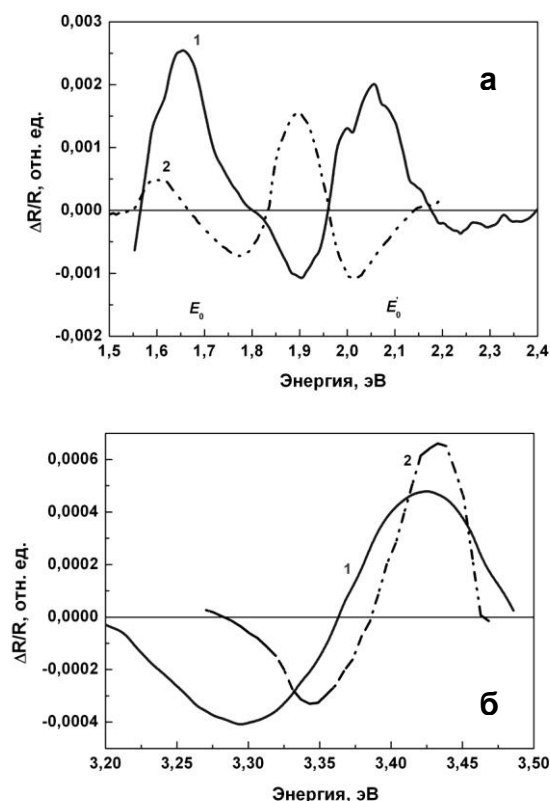


Рис. 3. Исходные спектры электроотражения (1) и после СВЧ облучения (2) для пленки (а) и подложки (б).

ния E_g и ВМН в пленках под действием СВЧ облучения определено изменение E_g для перехода E_0 ($-2.8 \cdot 10^{-10}$ эВ/Па) и $-4.2 \cdot 10^{-10}$ эВ/Па для E_0' перехода.

Из таблицы следует улучшение структурного совершенства пленок после их кратковременного микроволнового облучения: уменьшение Γ в 4 раза, увеличение в 5 раз τ и подвижности ($\mu = e\tau/m^*$), а также полная релаксация ВМН.

Заключение

Для исследования гетеросистем с пленками C_{60} использован комплекс экспериментальных

Таблица. Электронные параметры и ВМН фуллеритовых пленок

облучение	E_g , эВ	Γ , мэВ	τ , 10^{-15} с	σ , 10^8 Па
до	1.700	235	2.8	2.5
после	1.628	63	10.8	0

методов: атомно-силовая микроскопия, Фурье и КРС спектроскопия, модуляционная спектроскопия ЭО света, измерение изгиба гетеросистем для определения знака и величины ВМН в гетеросистеме. Выявлены особенности и показано преимущество кратковременного действия (8 - 10 с) СВЧ излучения частотой 2.45 ГГц, удельной мощностью 1.5 Вт/см^2 на гетеросистемы с фуллеренами C_{60} в сравнении с другими видами воздействия на гетеросистемы (термический отжиг, УФ и γ -облучение, гелиевая плазма): полная релаксация ВМН, понижение дефектности границы раздела при сохранении состава пленки вследствие отсутствия распада молекул C_{60} в гетеросистеме.

Список литературы

1. Витязь П.А., Шпилевский Э.М., Шпилевский М.Э. // Нанотехнологии: Наука и производство. Минск. 2009. № 32. С. 12.
2. Kolyadina E.Y., Matveeva L.A., Neluba P.L., Shlapatskaya V.V. // Materials Science and Engineering Technology. 2013. № 2-3. P. 144-149.
3. Венгер Е.Ф., Колядина Е.Ю., Матвеева Л.А. и др. // Наноструктуры в конденсированных средах. Сборник научных статей. Минск. 2014. С. 183-189.
4. Belyaev A.E., Venger E.F., Ermolovich I.B. et al. // Effect of Microwave and Laser radiations on the parameters of Semiconductor Structures. Kiev. Intas. 2002. 191 p.
5. Колякова Р.В., Матвеева Л.А., Нелюба П.Л. и др. // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах. Сборник научных трудов. Минск. 2006. С. 247-258.
6. Венгер Е.Ф., Колякова Р.В., Матвеева Л.А. и др. // Углеродные наночастицы в конденсированных средах. Сборник научных статей. Минск. 2013. С. 227-233.
7. Нелюба П.Л. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2011. №6. С. 31-35.

FEATURES OF INTERACTION OF FULLERENES WITH MICROWAVE RADIATION

E.F. Venger, R.V. Konakova, E.Yu. Kolyadina, L.A. Matveeva, P.L. Nelyuba, V.V. Shynkarenko
V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kyiv, pr. Nauki, 41, 03028, Ukraine,
venger@isp.kiev.ua, konakova@isp.kiev.ua, hel_ljo@voliacable.com, matveeva@isp.kiev.ua,
nelyuba@ukr.net, shynkarenko@gmail.com

Heterosystems with C_{60} fullerenes were obtained by thermal sublimation method of microcrystalline C_{60} powder from effusion tantalum cell in vacuum at a pressure of 10^{-4} Pa onto non-heated silicon substrates. Composition, structural perfection and electronic properties, internal mechanical stresses in the films and the substrate at the interface, the influence on them of electromagnetic radiation (frequency of 2.45 GHz, power of 1.5 W/cm^2) were studied. Investigations were carried out by atomic force microscopy, Raman spectroscopy, electroreflectance modulation spectroscopy and heterosystems profilography to determine the sign and magnitude of mechanical stresses. There was the possibility of obtaining heterostructures with fullerenes without mechanical stress and the decomposition of the C_{60} molecules in the film. Improvement of electronic properties of the films and the substrate was determined by the shift and value of transition energy E_g . This decreases the phenomenological broadening parameter Γ , increases the energy relaxation time of charge carriers τ and their mobility μ . For the first time determined the change of the fullerenes band gap depending on availability of internal mechanical stresses in the film: $-2.8 \cdot 10^{-10}$ eV/Pa and $-4.2 \cdot 10^{-10}$ eV/Pa for E_0 and E_0' transitions, respectively.